

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 10 月 18 日 (18.10.2001)

PCT

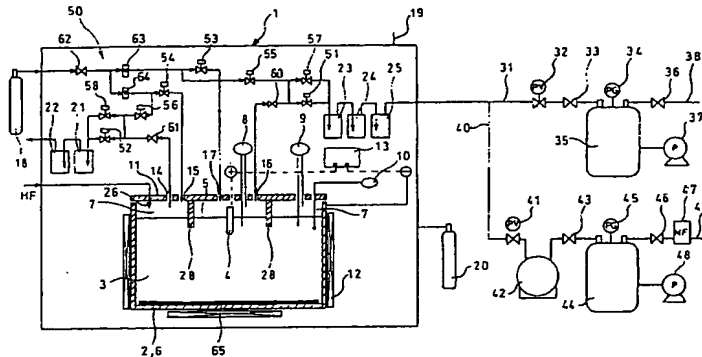
(10) 国際公開番号
WO 01/77412 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C25B 1/24, 15/02, 11/02, 11/08 555-0011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02976
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 6 日 (06.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-111929 2000 年 4 月 7 日 (07.04.2000) JP
特願2001-74043 2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋炭素株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 東城哲朗 (TOJO, Tetsuro) [JP/JP]. 平岩次郎 (HIRAIWA, Jiro) [JP/JP]. 竹林 仁 (TAKEBAYASHI, Hitoshi) [JP/JP]. 多田良臣 (TADA, Yoshitomi) [JP/JP]; 〒769-1612 香川県三豊郡大野原町中姫2181-2 東洋炭素株式会社内 Kagawa (JP).
- (74) 代理人: 弁理士 梶 良之, 外 (KAJI, Yoshiyuki et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目14番22号 リクルート新大阪ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: APPARATUS FOR GENERATING FLUORINE GAS

(54) 発明の名称: フッ素ガス発生装置



(57) Abstract: A fluorine gas generating apparatus for subjecting a mixed molten salt containing hydrogen fluoride to electrolysis to form a high purity fluorine gas, which comprises an electrolysis vessel separated by a partition wall (28) into an anode chamber (5) and a cathode chamber (7), and a pressure maintaining means (50) for supplying a gas to the anode chamber (5) and the cathode chamber (7) respectively and maintaining the pressure in the anode chamber (5) and the cathode chamber (7) at respectively predetermined levels.

(57) 要約:

フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁28によって陽極室5と陰極室7に分離された電解槽と、前記陽極室5と前記陰極室7にそれぞれガスを供給し、前記陽極室5及び前記陰極室7内を所定の圧力に維持する圧力維持手段50を備えたものである。

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/77412 A1

WO 01/77412 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

フッ素ガス発生装置

技術分野

- 5 本発明は、フッ素ガス発生装置に関し、特に半導体等の製造工程に使用される不純物の極めて少ない高純度フッ素ガスを生成するフッ素ガス発生装置に関する。

背景技術

- 10 従来より、フッ素ガスは、例えば半導体製造分野においては欠くことのできない基幹ガスである。そして、それ自体で用いられる場合もあるが、特にフッ素ガスを基にして三フッ化窒素ガス（以下、 NF_3 ガスという。）等を合成し、これを半導体のクリーニングガスやドライエッチング用ガスとしたものは急速に需要が伸びている。また、フッ化ネオン
- 15 ガス（以下、 NeF ガスという。）、フッ化アルゴンガス（以下、 ArF ガスという。）、フッ化クリプトンガス（以下、 KrF ガスという。）等は半導体集積回路のパターニングの際に用いられるエキシマレーザー発振用ガスであり、その原料には希ガスとフッ素ガスの混合ガスが多用されている。
- 20 半導体等の製造に使用されるフッ素ガスや NF_3 ガスは不純物の少ない高純度のガスが要求される。また半導体等の製造現場ではフッ素ガスを充填したガスボンベから必要量のガスを取り出して使用している。このためガスボンベの保管場所、ガスの安全性確保や純度維持等の管理が大変重要である。さらに NF_3 ガスは最近になって需要が急増しているため供給面に問題があり、ある程度の在庫を抱えなければならないという
- 25 問題もある。これらを考慮すると、高圧のフッ素ガスを扱うよりも、オ

ンデマンド、オンサイトのフッ素ガス発生装置を使用する場所に設置するのが好ましい。

通常、フッ素ガスは第9図に示すような電解槽によって生成されている。電解槽本体201の材質は通常、Ni、モネル、炭素鋼等が使用されている。さらに、槽底には発生した水素ガスとフッ素ガスが混ざるのを防止するためにポリテトラフルオロエチレン等からなる底板212が付設されている。電解槽本体201中には、フッ化カリウム-フッ化水素系（以下、KF-HF系という。）の混合熔融塩が電解浴202として満たされている。そして、モネル等により形成されているスカート209によって、陽極室210と陰極室211に分離されている。この陽極室210に収納された炭素またはニッケル（以下、Niという。）陽極203と、陰極室211に収納されたNi陰極204の間に電圧を印加し、電解することによりフッ素ガスは生成されている。なお、生成されたフッ素ガスは、発生口208から排出され、陰極側で発生する水素ガスは、水素ガス排出口207から排出される。ところが電解時に発生する四フッ化炭素ガス（以下、CF₄ガスという。）や電解浴より蒸発するフッ化水素ガス（以下、HFガスという。）等の混入により純度の高いフッ素ガスは得られにくいという問題があった。

そこで、本発明は高純度のフッ素ガスを安定的に発生させることのできるフッ素ガス発生装置を提供することを目的とする。

発明の開示

前記課題を解決するための本発明のフッ素ガス発生装置は、フッ化水素を含む混合熔融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前

記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段を備えたものである。

- 圧力維持手段によって、陽極室及び陰極室内が常に一定の圧力に維持される。このため、フッ素ガスにキャリアガスである希ガスを導入し、
- 5 素早く所定のフッ素濃度と流量を実現することができる。特に電解槽立ち上げ時から迅速にガスを使用しうる状態にすることができる。また、陽極室及び陰極室内が所定の圧力に維持されているため、外部からの空気等の浸入を防止することができ、高純度のフッ素ガスを安定して発生させることができる。なお、本発明でいうところの所定の圧力に維持す
- 10 るとは、外部の環境との差圧がない状態（例えば、大気圧下での使用）も含むものとする。

- また、本発明のフッ素ガス発生装置は、フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前
- 15 記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段と、前記電解槽を収納し、雰囲気制御が可能なキャビネットと、前記キャビネット内に収納され、前記電解槽から発生するフッ素ガス中のパーティクルを除去するフィルターを備えたものである。

- 20 電解槽の周囲の雰囲気制御が可能となり、電解槽内への二酸化炭素ガス等の侵入を確実に防止することができる。これにより、フッ素ガスと二酸化炭素ガスの反応により生成する CF_4 ガスの生成を抑制することができ、高純度のフッ素ガスを得ることができる。また、もし電解槽からフッ素ガスのガス漏れが発生した場合でも、外部に漏れ出す心配がない。
- 25 また、電解中に電解浴から飛沫同伴により発生するパーティクルをフィルターによって確実に除去することができる。ここで、フィルター

は、フッ素ガスに対して耐食性を有しているものが好ましく、例えば、焼結モネル、焼結ハステロイ等を使用することができる。また、電解槽を収納するキャビネットは、フッ素ガスに対して耐食性を有しているものが好ましく、例えば、炭素鋼等の金属や、塩化ビニル等によって形成されていることが好ましい。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に、熔融塩の液面変動の上限レベル及び下限レベルを検知する液面検知手段が備えられているものである。

電解槽内が目視できない状態であっても、電解槽内に収容されている電解浴の液面高さを把握することができる。このため、電解浴の高さを常に一定レベルに保つことができ、電解浴の逆流等を防ぐことができる。また、この液面検知手段と電極の電源制御手段とを連動させることで、電解浴の液面レベルに異常があった時には電解を休止できる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記圧力維持手段に、前記液面検知手段の検知結果によって開閉し、前記陽極室及び前記陰極室内へのガスの供給又は排気を行う電磁弁が備えられているものである。

電解浴の液面高さによって、陽極室及び／又は陰極室内へのガスの供給又は排気を検知手段の検知結果によって自動的に行うことができる。このため、電解浴の液面高さを常に一定に保つことが可能となり、安定したフッ素ガスの発生が可能となる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記フッ化水素を含む混合熔融塩が、 $KF-HF$ 系であり、前記フッ化水素を含む混合熔融塩の温度調整を行う温度調整手段が備えられているものである。

電解中の電解槽内の混合熔融塩の温度を常に一定温度に維持することができる。このため、効率よくフッ素ガスを生成することができる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記圧力維持手段により供給

されるガスが、希ガスであるものである。

発生したガスを例えば、ネオンガス（Neガス）、アルゴンガス（Arガス）、クリプトンガス（Krガス）等のガスによって希釈することで、任意の混合比の混合ガスとして半導体集積回路のパターニングの際
5 に用いられるエキシマレーザー発振用ガスとして使用することができる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記陽極室及び前記陰極室に配置される陽極及び陰極がNiであるものである。

Ni陽極を使用するので、炭素電極を用いて電解を行った場合に生じ
10 る炭素粒子の脱落がない。これによって、炭素と、フッ素ガスとの反応により生ずる CF_4 の混入がなくなり、高純度のフッ素ガスを生成することができる。また、炭素電極特有の分極現象である陽極効果の発生も防ぐことができる。さらに、陰極にもNiを用いると、Ni表面に生成した水素化物や酸化物により表面エネルギーが鉄陰極に比べて減少し、
15 発生する水素ガスの気泡が大きくなり、フッ素ガスとの混合を防止できる。また、陽極と陰極間の距離を近づけることが可能となり、電解槽を小型化することが可能となる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽が、金属で形成されているものである。

20 電解槽本体及び継手に強度が高く、気密性の高いNi、モネル、純鉄、ステンレス鋼等の金属を使用するので、電解槽からのガス漏れ等を防止することができる。例えば、電解槽内を大気圧よりも0.1MPa高い圧力下のヘリウムガス雰囲気とした場合であっても、ヘリウムガスの漏れがないものにできる。

25 また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽が円筒状であるものである。

温度調整手段によって、電解槽を全周より均一に加熱することができる。また、電極配置が同心円状であるため、電解槽内の電流分布が一様となり、安定な電解が可能となる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽が金属で形成され、

5 陰極となるものである。

電解槽を陰極とすることができるため、陰極を別に設ける必要がないので、電解槽を小型化することができる。これによって、任意の場所にフッ素ガス発生装置を設置することが可能となる。このため、例えば、半導体製造工程における製造ライン上等の必要な場所、即ち、オンサイ

10 トに設置できるようになる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽が金属で円筒状に形成され、陰極となるものである。

温度調整手段によって、電解槽を全周より均一に加熱することができる。また、電極配置が同心円状であるため、電解槽内の電流分布が一様
15 となり、安定な電解が可能となる。さらに、電解槽を陰極とすることができるため、陰極を別に設ける必要がないので、電解槽を小型化することができる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成されたものである。

20 電解槽が耐食性を有する樹脂で形成されているため、生成するフッ素ガスによって電解槽が腐食しにくくなる。特に、フッ素ガスの発生量が少ない場合は、電解槽はほとんど腐食しない。ここで、電解槽構造材としてはフッ素ガスに対して耐食性を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂やテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、トリメチルペンテン等の樹脂を使用す
25 ることができる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成され、角筒状であるものである。

電解槽を樹脂で形成した場合であっても、機械的強度を高くすることができる。

- 5 また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で角筒状に形成され、少なくとも側面の一面が開閉自在に螺合されているものである。

- 電極や電解槽内の混合溶融塩や、電極等の交換を容易に行うことができる。また、側面の一面を螺合することで、密閉性を向上させることができる。また、側面の一面を螺合することで、密閉性を向上させることができる。また、側面の一面を螺合することで、密閉性を向上させることができる。
- 10 できるとともに、電解槽の強度を高めることが可能となる。

また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で角筒状に形成され、少なくとも側面の一面が透明な樹脂で形成され、残りの面がフッ素系樹脂で形成されたものである。

- 15 電解中に、電解槽内を目視することが可能となり、電極にNiを用いた電解槽であっても、電解時に電極から発生するスラッジの量を確認することができる。また、電解時の電解浴の液面レベルを目視することが可能となり、液面検知手段による液面レベルの管理とともに液面レベルを確実に把握することが可能となる。

- 20 また、本発明のフッ素ガス発生装置は、前記フィルターを通過したガスを加圧若しくは減圧するガスラインが配設され、前記ガスラインに、加圧若しくは減圧装置及び貯蔵手段が設けられているものである。

- フッ素ガスを適宜、所定の圧力とすることが可能となり、また、付設した圧力調整弁により反応系の圧力変動により生ずる電解浴の液面を
- 25 変動させることを防止するので、必要量を安定的に供給することが可能となる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明のフッ素ガス発生装置の模式図である。第2図は、
本発明に係るフッ素ガス発生装置の実施形態例の一例における電解槽
5 に配設される圧力維持手段の動作と、電解槽内の電解浴の液面高さとの
関係を説明するための図である。第3図は、電解浴の液面3Aが低下、
3Bが上昇し、これらの異常をレベルプローブ8または9で検知し、電
磁弁51、52、53、54が閉じたことを示す図である。第4図は、
第3図の状態に続いて液面異常を解消するために、陽極室のガスを放出
10 する電磁弁57と、陰極室にガスを導入する電磁弁56が開いているこ
とを示す図である。第5図は、液面3Aが上昇し、3Bが低下し、これ
らの異常をレベルプローブ8または9で検知し、電磁弁51、52、5
3、54が閉じたことを示す図である。第6図は、第5図の状態に続い
て、液面異常を解消するために、陽極にガスを導入する電磁弁55と、
15 陰極室のガスを放出する電磁弁58が開いていることを示す図である。
第7図は、本発明のフッ素ガス発生装置の他の実施形態例を示す模式図
である。第8図は、第7図に示す実施形態の一例に係るフッ素ガス発生
装置に使用されるヒーター形状の一例を示す斜視図である。第9図は、
従来使用していたフッ素ガス発生装置の模式図である。

20

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明の実施形態の一例を説明する。

第1図において、1は雰囲気制御可能なキャビネット、2は電解槽、
3はKF-HF系混合熔融塩からなる電解浴、4はNi陽極、5は陽極
25 室、7は陰極室、8は圧力変動による陽極室5の液面レベル異常を検知
する液面検知手段であるレベルプローブ、9は圧力変動による陰極室7

の液面レベル異常を検知する液面検知手段であるレベルプローブ、10
は電解浴の温度検出手段、20はキャビネット1内の雰囲気制御を行う
ポンペ、21は陰極から発生する水素ガスを一旦貯めるブランク塔、2
2は水素ガスからHFを除くためNaF等を充填したHF吸収塔、23
5は陽極から発生するフッ素ガスを一旦貯めるブランク塔、24はフッ素
ガスからHFを除くためのNaF等を充填したHF吸収塔、25はフッ
素ガスに含まれるパーティクルを除去する焼結モネルや焼結ハステロ
イ等からなるフィルターを備えたフィルター塔である。そして、キャビ
ネット1には、フィルター塔25を通過したガスを加圧若しくは減圧す
10るガスライン31、40が配設されている。

電解槽2は、Ni、モネル、純鉄、ステンレス鋼等の金属で形成され、
円筒状に一体に形成されている。電解槽2は、Niまたはモネルからなる
隔壁28によって、陽極室5及び陰極室7とに分離されている。陽極
室5には、Niからなる陽極4が配置されている。そして、電解槽2自
15身が陰極6となる。そのため、陰極から発生する水素ガスと、陽極より
発生するフッ素ガスの混合を防止するためにポリテトラフルオロエ
チレン等からなる底板65を付設する。陽極4と隔壁28との距離及び
隔壁28と電解槽2の側壁との距離は略同じとすることが好ましい。こ
れによって、複極化により生ずる隔壁28の溶解を生じにくくでき、電
20解槽2の寿命の延命効果を得ることができる。陽極4及び陰極6となる
電解槽2は、それぞれを通電するために電源13に接続されている。電
解槽2の上蓋11には、陽極室5及び陰極室7内を加圧する圧力維持手
段である加圧ポンペ18からのパージガス出入口15、17と、陽極室
5から発生するフッ素ガスの発生口16と、陰極室7から発生する水素
25ガスの発生口14とが設けられている。また、電解槽2は、電解槽2内
を加熱する温度調整手段が設けられている。温度調整手段は、電解槽2

本体の周囲に密着して設けられているヒーター１２と、そのヒーター１２に接続され、キャビネット１の外に設置されている一般的なＰＩＤ制御が可能な温度制御器（図示省略）と、陽極室５または陰極室７のいずれか一方に設けられている熱電対等の温度検出手段１０と、から構成され、電解槽２内の温度制御をしている。なお、ヒーター１２の周りには図示していないが断熱材が設けられている。ヒーター１２は、リボンタイプのものや、ニクロム線等、その形態は特に限定されないが、電解槽２の全周を覆うような形状であることが好ましい。

陽極４には、Niが用いられている。陽極４にNiを用いることで、発生するフッ素ガス中へのCF₄ガスの混入が防止できる上に、陽極効果の発生もない。また、電解槽２がNi、モネル、純鉄、ステンレス鋼等の金属で形成されているため、電解槽２が陰極６となり、陰極を別に設ける必要がないので、電解槽２本体の大きさを小型化することができる。

また、陽極室５及び陰極室７には、それぞれ、長短一對のレベルプローブ８，９が設けられており、これによって、電解浴３の液面レベルを検知している。このレベルプローブ８，９は、図示していない電力制御器に接続し、液面レベルの変動が許容される上限または下限で電解を休止できる。なお、これら、長短一對のレベルプローブ８，９は、陽極室５及び陰極室７の両室に設けられていることが好ましいが、いずれか一方の室に設けられていても良い。

陽極室５及び陰極室７内の圧力を一定以上に維持する圧力維持手段５０は、加圧ポンプ１８からのガスを、レベルプローブ８，９による検知結果によって開閉して、電解槽２内へ供給又は排気を行う電磁弁５１，５２，５３，５４，５５，５６，５７，５８と、該圧力維持手段５０のガスラインの開閉を行う手動弁６０，６１，６２と、ガスライン内を通

過するガス流量を予め所定の流量に設定することができる流量計 6 3, 6 4 とで構成されている。この圧力維持手段によって、陽極室 5 及び陰極室 7 内の圧力は、大気圧よりも常に 0.01 MPa 以上高い圧力に維持される。これによって、電解されて生成されるフッ素ガスや水素ガスは、電解槽 2 内から押し出されるようにしてそれぞれの発生口 1 6, 1 4 から放出される。このように、圧力維持手段は、陽極室 5 及び陰極室 7 内の圧力を一定以上に維持することで、電解されて生成されるガスを電解槽 2 から放出するとともに、電解槽 2 内の圧力を大気圧よりもやや高めに維持することで、電解槽 2 内への外気の侵入を防止している。

10 また、加圧ポンプ 1 8 に用いられるガスとしては、不活性のガスであれば特に限定されない。例えば、Ar ガス、Ne ガス、Kr ガス、Xe ガス等の希ガスのうち 1 種類以上を用いると、フッ素ガスとこれら希ガスとの混合ガスを容易に任意の混合比で得ることができる。これによって、例えば、半導体製造分野における集積回路のパターニング用のエキシマレーザ発振用線源として用いることが可能となり、半導体製造分野

15 の製造ライン上に本発明に係るフッ素ガス発生装置を配置することで、オンサイトで、フッ素ガスを必要時に適宜供給することができるようになる。

ブランク塔 2 1、2 3 は、電解時に陽極室 5 や陰極室 7 から各々放出されるフッ素ガスや水素ガスに含まれる電解浴 3 の飛沫を除去する。そのため、フッ素ガス及び HF に対して耐食性を有する材料で形成されていることが好ましく、例えば、ステンレス鋼、モネル、Ni、フッ素系樹脂等が例示できる。

20

吸収塔 2 2、2 4 は、内部に NaF が収容されており、放出されてくるフッ素ガスまたは水素ガス中に含まれる HF を除去する。この吸収塔 2 2、2 4 も、ブランク塔 2 1、2 3 同様に、フッ素ガス及び HF に対

25

して耐食性を有する材料で形成されていることが好ましく、例えば、ステンレス鋼、モネル、Ni、フッ素系樹脂等が例示できる。

- 5 フィルター塔25は、吸収塔24の下流側に配設され、内部には焼結モネル若しくは焼結ハステロイからなるフィルターが設けられている。
- このフィルターを通過させることで、陽極室5から放出されてくるフッ素ガスに含まれる電解浴3とNiや鉄の錯体からなるパーティクルを除去することができる。

- 10 これらを収納し、雰囲気制御が可能なキャビネット1は、フッ素ガスと反応しない材料で形成されていることが好ましい。例えば、ステンレス鋼等の金属や、塩化ビニル等の樹脂を使用することができる。このキャビネット1は、キャビネット1内の雰囲気制御ができるように、雰囲気制御用ポンプ20と、排気口19を有している。これによって、キャビネット1内の雰囲気を制御でき、高純度のフッ素ガスを生成することができる。なお、キャビネット1は、半導体製造工場等で使用されているガスポンプ用キャビネットに内蔵することもできる。
- 15 このキャビネット1に配設された加圧ライン40には、圧力調整弁41、加圧器42、貯蔵手段となるバッファタンク44、圧力計45、流量調節機能付き流量計（以下、マスフローという。）47及び真空ポンプ48が設けられている。電解槽2から発生したガスは加圧器42で加
- 20 圧される。この時圧力調整弁41は電解槽2内が減圧になることを防止する。バッファタンク44は、圧力計45と弁43、46、マスフロー47でガスの出入りを制御する。そしてフッ素ガスを使用する際は出口49から取り出す。

- 25 また、減圧ライン31には、圧力調整弁32、減圧下の貯蔵手段となる、バッファタンク35、圧力計34及び真空ポンプ37等が設けられている。バッファタンク35は真空ポンプ37で圧力制御し、圧力計3

- 4と弁33または36で調圧され、フッ素ガスの出入りを制御する。圧力調整弁32は電解槽2内が減圧になることを防止する。そしてフッ素ガスを使用する際には出口38から取り出す。このように、本発明では電解によって発生したフッ素ガスを貯蔵する手段を設けており、これによって必要なときに所望量のフッ素ガスを提供することができ、半導体製造設備の製造ラインに配設することが可能となるオンラインのフッ素ガス発生装置となる。なお、これら減圧ライン31または加圧ライン40は適宜配設することが可能であり、本発明にかかるフッ素ガス発生装置は、これらに限定されるものではない。ここで、加圧器42、圧力調整弁41、32、バッファタンク35、44等のラインを構成する部品は、フッ素ガスに対して耐食性を有する材料によって形成されているものが好ましい。加圧器42、圧力調整弁41、32はNiが好ましく、バッファタンク35、44及びラインはステンレス鋼が好適に用いられる。これによって、フッ素ガスによる腐食等を防止することができる。
- 次に、第2図乃至第6図を参照しつつ、フッ素ガスの発生時の電解槽2内の状態及び、圧力維持手段50の動作について説明する。なお、以下の図において、黒く塗りつぶしている弁は、弁が開きガスが流れている状態を示し、白抜きの弁は、弁が閉じてガスが流れていない状態を示す。
- 第2図は、正常に電解している時の電解槽2内の電解浴3の状態と、圧力維持手段50における各バルブの開閉状態を示した図である。第2図において、黒く塗りつぶした電磁弁51、52、53、54と、手動弁60、61、62及び流量計63、64が開いた状態を示し、このライン上で、ガスが流れていることを示している。ガスは、流量計63、64によって、流量が調整され、所定量のキャリアガスに同伴されてガスラインを流れる。また、第2図に示すように、電解が正常に行われて

いる状態では、電解槽 2 内の陽極室 5 及び陰極室 7 内の電解浴 3 の高さは同じレベルとなる。

電解中に、例えば電解浴 3 の飛沫等の蓄積によるフッ素ガスラインの閉塞等により、陽極室 5 において、陽極室 5 内での圧力が高くなった状態、或いは、陰極室 7 の圧力が低くなることによって、陽極室 5 の電解浴 3 A のレベルが陰極室 7 の電解浴 3 B のレベルよりも低くなった場合、陽極室 5 及び陰極室 7 に設けられたレベルプローブ 8, 9 によって、液面レベル 3 A, 3 B の異常が検知される。

そうすると、レベルプローブ 8 または 9 からの信号により、第 3 図に示すように、各電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4, 5 5, 5 6, 5 7, 5 8 を制御する制御手段 (図示省略) によって、電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4 が閉じ、ガスの流れが止められる。これと同時に、制御手段からの信号によって電解の電源 1 3 も休止し、電解が中断する。

電解が中断すると、出口部分の電磁弁 5 7 が短時間開かれ、陽極室 5 内のフッ素ガスが電解槽 2 の上蓋 1 1 に設けられているフッ素ガス発生口 1 6 から放出される。これと同時に、電磁弁 5 6 も短時間開かれて、陰極室 7 内にバージガスが水素ガス発生口 1 4 を経由して導入される。この状態を第 4 図に示す。これによって、電解浴 3 の陽極室 5 及び陰極室 7 の液面レベルが同じに戻れば、電磁弁 5 6, 5 7 は閉じられ、電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4 が開かれ (第 2 図参照)、電解が再開される。

また、電解中に、電解浴 3 の飛沫等の蓄積による水素ガスラインの閉塞等により、陰極室 7 内の圧力が高くなり、或いは陽極室 5 の圧力が低くなり、電解浴 3 の液面レベルが、陰極室 7 より陽極室 5 の方が高くなった場合は、レベルプローブ 8, 9 によって、電解浴 3 A または 3 B の液面レベル異常が検知される。

そうすると、このレベルプローブ 8, 9 からの信号によって、第 5 図

に示すように、電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4 が閉じられてガスライン内のガスの流れが止められる。これと同時に、制御手段からの信号によって電解の電源 1 3 も停止し、電解が休止する。

引き続き第 6 図に示すように、電磁弁 5 8 が短時間開かれ、陰極室 7 5 内の水素ガスが電解槽 2 の上蓋 1 1 に設けられている水素ガス発生口 1 4 から放出される。これと同時に、電磁弁 5 5 も短時間開かれて、陽極室 5 内にフッ素ガス発生口 1 6 を経由してバージガスが導入される。これによって、電解浴 3 の陽極室 5 及び陰極室 7 の液面レベルが同じに戻れば、電磁弁 5 5, 5 8 は閉じられ、電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4 10 が開かれ (第 2 図参照)、電解が再開される。

以上のようにして、電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4, 5 5, 5 6, 5 7, 5 8 が、陽極室 5 及び陰極室 7 に設けられたレベルプローブ 8, 9 の液面検知信号によって、適宜開閉され、電解浴 3 の液面レベルが常にレベルプローブ 8, 9 の上限と下限の間の一定範囲内となるように制御 15 される。このため、安定した電解が行われ、フッ素ガスの安定した供給が可能となる。

次に、本実施形態例に係るフッ素ガス発生装置によるフッ素ガスの生成方法について説明する。

まず、ステンレス鋼等の金属を第 1 図に示すような円筒状に加工し、 20 電解槽 2 とする。また、ガス発生口 1 4, 1 6 及びバージガス出入口 1 5, 1 7, HF 導入口 2 6 を設けて上蓋 1 1 とする。この上蓋 1 1 の電解槽 2 側には、中央部に電解槽 2 内を陽極室 5 と陰極室 7 とに分離する隔壁 2 8 を形成する。この隔壁 2 8 は、上蓋 1 1 と一体に形成してもよいし、後で溶接等によって組み付けるようにしてもよい。そして、上蓋 25 1 1 には、中央部に Ni 陽極 4 を取り付ける。また、陽極室 5 及び陰極室 7 には、液面レベルを検知する長短一対のレベルプローブ 8, 9 を取

り付ける。さらに、陰極室には、電解浴 3 の温度管理用の熱電対 10 を取り付ける。そして、加熱、溶融して電解浴 3 となる粉体状の酸性フッ化カリウム ($\text{KF} \cdot \text{HF}$) を充填する。次に、上蓋 11 と電解槽 2 との間にシール材を挟み込んで、螺合等によって電解槽 2 を上蓋 11 によって密封する。そして、HF 供給ラインを約 40°C に加熱し、所定量の気体状の無水フッ化水素を HF 導入口 26 から先に充填された $\text{KF} \cdot \text{HF}$ にバブリングすることにより溶融 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 浴が得られる。さらに、ヒーター 12 や断熱材、加圧または減圧手段等のガスライン 50 等を配設し、キャビネット 1 内に収納する。電気分解が進行すると原料の HF が減少する。HF の供給方法にはバッチ式と連続式があるが、工業的には後者が主に採用されている。バッチ式とは、電解浴 3 の重量減少を知り、その減少分だけ HF を補給する方法である。一方、連続式とは一般に陰極室 7 に付設された図示しない液面プローブによって電解浴 3 の HF 温度の減少により生じる液面低下を検知し、HF 供給ラインに付設された図示しない電磁弁 (圧力変動による陰極室 7 の液面変動を検知しない電磁弁) が開かれ、HF が上蓋 11 から自動的に供給される。これによって、電解浴 3 の液面が徐々に上昇し、前述の図示しない液面プローブに接触した時に信号を発し、該電磁弁が自動的に閉じる動作を繰り返す方法である。なお、陰極室 7 に設けられた図示しない液面プローブは、陰極室 7 内に設置されている液面プローブ 9 と電氣的に独立しており、差圧変動が生じた場合、特に第 6 図に示した陰極室 7 内の水素ガス圧が高くなった状態でも電源 13 が休止すると同時に HF 供給ラインの電磁弁は閉じ、HF 供給は停止するように作られている。

ヒーター 12 によって、電解槽 2 内を 90°C 前後に加熱することで、 $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ 浴が溶融し、電解可能となる。電解によって、陽極室 5 及び陰極室 7 側には生成されるフッ素ガス及び水素ガスが充満し、圧力維

持手段50によって導入されるガスによって、押し出されるようにしてガス発生口16, 14から放出される。陽極室5から放出されてくるフッ素ガスは、ブランク塔23、吸収塔24と、フィルター塔25を通過してパーティクルが除去された高純度なフッ素ガスとして加圧または減圧系に供給される。

この時、レベルプローブ8, 9によって、陽極室5及び陰極室7内の電解浴3の液面レベルが検知されており、液面レベルに異常が発生した場合には、前述したように、電磁弁51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58が適宜開閉して、電解槽2内の液面レベルを常に一定範囲内になるように制御されている。このため、安定した電解が続けられ、高純度のフッ素ガスを安定して供給することが可能となる。

次に、本発明に係るフッ素発生装置の他の実施形態例について第7図、第8図を参照しつつ以下に説明する。なお、第1図乃至第6図と同一部品は、同一符号を付して詳細な説明は割愛する。

本実施形態例に係るフッ素発生装置に用いられる電解槽72は、フッ素ガスに対して耐食性を有し、電解中の70～90℃という温度にも十分耐えうる耐熱性を有するポリテトラフルオロエチレン樹脂等のフッ素系樹脂から角筒状に形成され、少なくとも側面の一面をテトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、トリメチルペンテン樹脂等のいずれかで形成されている。電解槽72は、フッ素系樹脂からなるブロック体から、くり抜き加工等により第7図に示すような取っ手73及び隔壁76を有し、電解浴3を収容できる電解槽72の形状に加工され、一体的に第7図に示すような形状に形成されている。そして、少なくとも側面の一面が開口した形状であることが好ましい。この開口部に、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体またはトリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる

- 板 7 5 を、この開口部に設けられた複数のネジ穴 7 4 に螺合することで、
電解槽 7 2 を密閉することができ、電解槽 7 2 内面を目視することが可
能となる。この際、密着性を向上させるためには、フッ素系樹脂のシー
ル材を電解槽 7 2 本体と板 7 5 との間に挟み込むことが好ましい。また、
5 テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重
合体またはトリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる板 7.5 と同じ
寸法のステンレス鋼等の金属枠をあてて、その上から螺合することで、
電解槽 7 2 の側面にあてられるテトラフルオロエチレン／パーフルオ
ロアルキルビニルエーテル共重合体またはトリメチルペンテン等の透
10 明の樹脂からなる板 7 5 との密着性を向上させることができる。また、
このように、側面の一部に開口部を開閉自在とすることで、電極 4, 6
や電解浴 3 となる混合熔融塩の交換等が容易に行える。

- 電解槽 7 2 は、電解槽 7 2 と同一樹脂からなる隔壁 7 6 によって、陽
極室 5 及び陰極室 7 とに分離され、それぞれに Ni からなる電極が陽極
15 4 及び陰極 6 として配置されている。電解槽 7 2 の上面は、陽極室 5 及
び陰極室 7 内を加圧する圧力維持手段 5 0 からのバージガス出入口 1
5, 1 7 と、陽極室 5 から発生するフッ素ガスの発生口 1 6 と、陰極室
7 から発生する水素ガスの発生口 1 4 とが設けられている。また、電解
槽 7 2 は、電解槽 7 2 内を加熱する温度調整手段が設けられている。温
20 度調整手段は、電解槽 7 2 本体の周囲に密着して設けられているヒータ
ー 1 2 と、そのヒーター 1 2 に接続され、一般的な P I D 制御が可能な
温度制御器（図示省略）と、陰極室 7 に設けられている熱電対 1 0 と、
から構成され、電解槽 7 2 内の温度制御をしている。また、ヒーター 1
2 の周りには断熱材 7 7 が設けられている。なお、ヒーター 1 2 は、リ
25 ボンタイプのものや、ニクロム線等その形態は特に限定されないが、例
えば、第 8 図に示されるような形状の箱型に形成したヒーターが好まし

い。これによって、電解槽 7 2 を収納することができ、電解槽 7 2 内の温度制御を正確に行える。

本実施形態例に係るフッ素ガス発生装置では、陽極 4 及び陰極 6 には、Ni が用いられている。陽極 4 に Ni を用いることで、炭素とフッ素ガスとの反応により生ずる CF_4 の混入がなくなり、高純度のフッ素ガス
5 を生成することができる。また、炭素電極特有の分極現象である陽極効果の発生も防ぐことができる。さらに、陰極 6 にも Ni を用いると、Ni 表面に生成した水素化物や酸化物により表面エネルギーが鉄陰極に比べて減少し、発生する水素ガスの気泡が大きくなり、フッ素ガスとの
10 混合を防止できる。さらに、陽極 4 及び陰極 6 の電極形状を例えば、穿孔、エキスパンデッドメタルのように形成することにより、フッ素ガスと水素ガスの混合を一層抑制することができる。これによって、陽極と陰極間の距離を近づけることが可能となり、電解槽を小型化することが可能となる。

15 本実施形態例に係るフッ素ガス発生装置は、先ず、フッ素系樹脂からなるブロックから、くり抜き加工することにより、第 7 図に示すような取っ手 7 3 を有し、側面の一面を開口し、その略中央に電解槽 7 2 の内部を 2 分割できるような隔壁 7 6 を有した電解槽 7 2 の形状に加工する。その上面部に、ガス発生口 1 4，1 6 及びパージガス出入口 1 5，
20 1 7 を設けるとともに、Ni 製の陽極 4 及び陰極 6 を取り付ける。また、各室 5，7 には、液面レベルを検知する長短一對のレベルプローブ 8，9 を取り付ける。そして、粉体状の $KF \cdot HF$ を充填する。次に、開口部の側面に複数のネジ穴 7 4 を形成し、その上に、シール材を挟み込んで、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共
25 重合体、トリメチルペンテン等の透明の樹脂からなる板 7 5 を螺合する。さらに、陰極室 7 には、電解浴 3 の温度管理用の熱電対 1 0 を取り付け

る。その後、所定量の無水フッ化水素をバブリングすることにより電解浴 3 が調製される。そして、ヒーター 1 2 や断熱材 7 7、圧力維持手段 5 0 等のガスライン等を配設し、キャビネット内に収納する。

そして、前述したように、ヒーター 1 2 によって、電解槽 7 2 内を 9
5 0℃前後に加熱することで、 $KF \cdot 2HF$ 系混合塩が溶融し、電解可能となる。電解によって、陽極室 5 及び陰極室 7 側には生成されるフッ素ガス及び水素ガスが充満し、圧力維持手段 5 0 により導入されるガスによって、押し出されるようにしてガス発生口 1 6, 1 4 から放出される。陽極室 5 から放出されてくるフッ素ガスは、ブランク塔 2 3、吸収塔 2
10 4 と、フィルター塔 2 5 を通過してパーティクルが除去された高純度なフッ素ガスとして供給される。

この時、レベルプローブ 8, 9 によって、陽極室 5 及び陰極室 7 内の電解浴 3 の液面レベルが検知されており、液面レベルに異常が発生した場合には、前述したように、電磁弁 5 1, 5 2, 5 3, 5 4, 5 5, 5
15 6, 5 7, 5 8 は適宜開閉して、電解槽 7 2 内の液面レベルを常に一定になるように制御されている。このため、安定した電解が続けられ、高純度のフッ素ガスを安定して供給することが可能となる。

ここで、電解浴 3 は長時間電解を行っていくと、電解時に発生するスラッジであるフッ化ニッケル (NiF_2) のために懸濁してくるが、そ
20 れは電解槽 7 2 の透明な板 7 5 から目視することができる。 NiF_2 が蓄積してくると、電解浴 3 の抵抗が増大し電解を継続することが困難となる。その時は、電解浴 3 の交換を行う。また、 Ni 電極の消耗が著しいときは電極の交換を行う。

以上のようにして発生した高純度のフッ素ガスは、第 7 図に示すよう
25 に、第 1 図と同様に下流側に設けられる加圧ライン 4 0 若しくは減圧ライン 3 1 によって、所定の圧力に調整されて、バッファタンク 3 5 等に

貯蔵される。このため、必要な時に随時、必要な量だけ供給口 38, 49 からそれぞれ供給することが可能となり、半導体工場等にオンサイトで設置することが可能となる。これによって、半導体製品等のクリーニングに容易に用いることができる。また、本発明に係るフッ素ガス発生装置は、小型で、オンサイトで使用することが可能であるため、設置場所等に限定されることがないため、半導体製造工程で使用される以外にも、各種材料の表面処理等に使用することが可能である。例えば、紙や布等の表面を改質し、撥水性や親水性を付与する用途への適用が可能となる。

10

産業上の利用可能性

本発明のガス発生装置は、高純度のフッ素ガスを安定して発生させることができる。また、電解槽からの電解浴の液漏れを防止することができる。また、生成するフッ素ガスのガス漏れも防止することができる。さらに、オンサイトでのフッ素発生装置とできるため、従来のように危険なフッ素ガスのガスボンベを貯蔵する必要がなくなる。これらのことから、半導体製造分野に使用する以外に、各種材料の表面処理等にも使用することが可能となる。

20

請 求 の 範 囲

1. フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段を備えたフッ素ガス発生装置。
2. フッ化水素を含む混合溶融塩を電気分解して高純度のフッ素ガスを生成するためのフッ素ガス発生装置であって、隔壁によって陽極室と陰極室に分離された電解槽と、前記陽極室と前記陰極室にそれぞれガスを供給し、前記陽極室及び前記陰極室内を所定の圧力に維持する圧力維持手段と、前記電解槽を収納し、雰囲気制御が可能なキャビネットと、前記キャビネット内に収納され、前記電解槽から発生するフッ素ガス中のパーティクルを除去するフィルターを備えたフッ素ガス発生装置。
3. 前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に、溶融塩の液面変動の上限レベル及び下限レベルを検知する液面検知手段が備えられている請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
4. 前記圧力維持手段は、前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に備えられた溶融塩の液面変動の上限レベル及び下限レベルを検知する液面検知手段の検知結果によって開閉し、前記陽極室及び前記陰極室内へのガスの供給又は排気を行う電磁弁が備えられている請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
5. 前記フッ化水素を含む混合溶融塩が、KF-HF系であり、前記フッ化水素を含む混合溶融塩の温度調整を行う温度調整手段が備えられている請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
6. 前記圧力維持手段により供給されるガスが、希ガスである請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。

7. 前記陽極室及び前記陰極室に配置される陽極及び陰極がニッケルである請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
8. 前記電解槽が金属で形成されている請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
- 5 9. 前記電解槽が円筒状である請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
- 10 10. 前記電解槽が金属で形成され、陰極となる請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
11. 前記電解槽が金属で円筒状に形成され、陰極となる請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
12. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成された請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
13. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成され、角筒状である請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
- 15 14. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で角筒状に形成され、少なくとも側面の一面が開閉自在に螺合されている請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
15. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で角筒状に形成され、少なくとも側面の一面が透明な樹脂で形成され、残りの面が
- 20 フッ素系樹脂で形成された請求の範囲第1項に記載のフッ素ガス発生装置。
16. 前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に、熔融塩の液面変動の上限レベル及び下限レベルを検知する液面検知手段が備えられている請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
- 25 17. 前記圧力維持手段は、前記電解槽の前記陽極室及び前記陰極室の少なくとも一方に備えられた熔融塩の液面変動の上限レベル及び下限

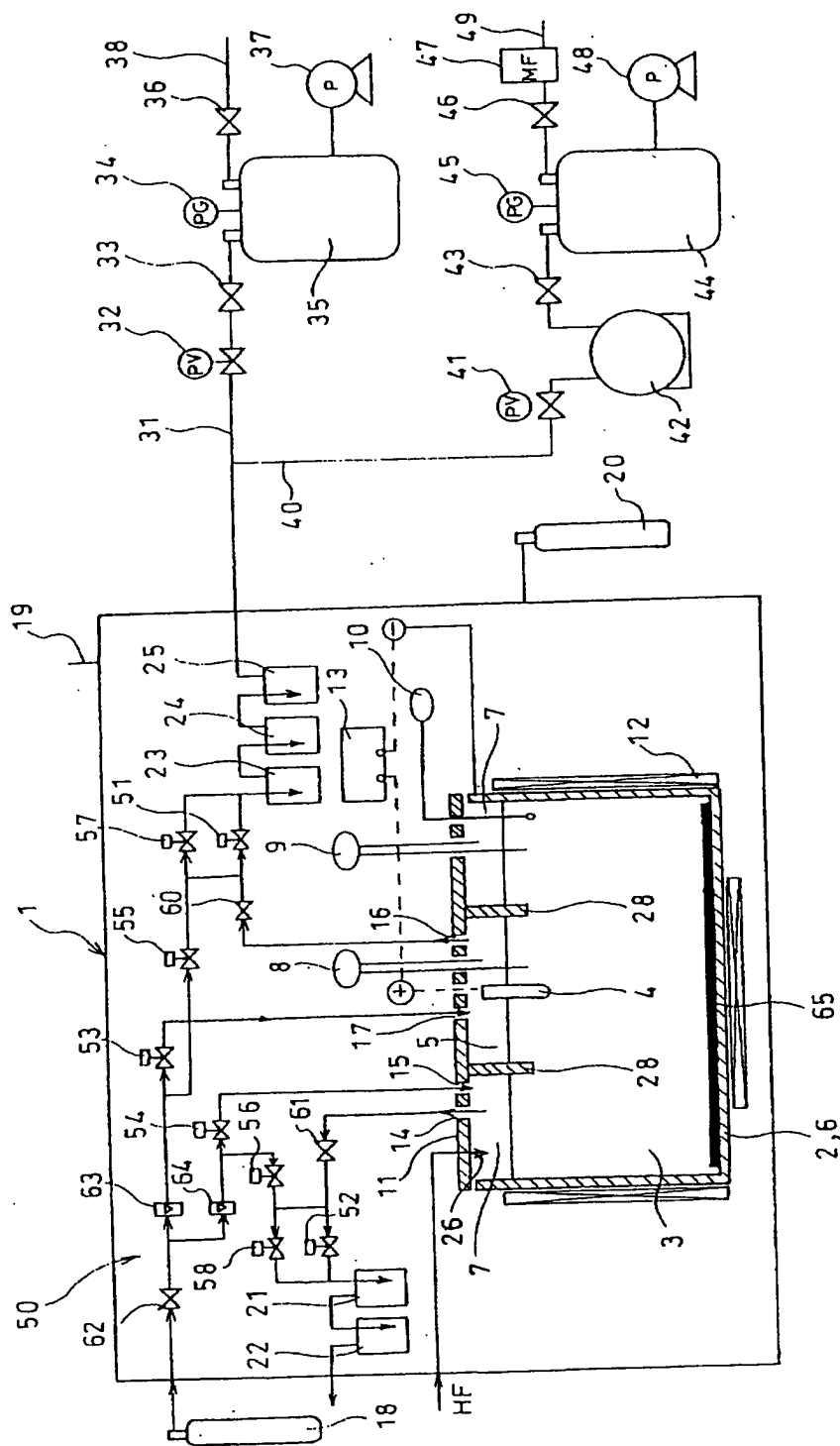
レベルを検知する液面検知手段の検知結果によって開閉し、前記陽極室及び前記陰極室内へのガスの供給又は排気を行う電磁弁が備えられている請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。

18. 前記フッ化水素を含む混合溶融塩が、KF-HF系であり、前記
5 フッ化水素を含む混合溶融塩の温度調整を行う温度調整手段が備えられている請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
19. 前記圧力維持手段により供給されるガスが、希ガスである請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
20. 前記陽極室及び前記陰極室に配置される陽極及び陰極がニッケル
10 である請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
21. 前記電解槽が金属で形成されている請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
22. 前記電解槽が円筒状である請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
- 15 23. 前記電解槽が金属で形成され、陰極となる請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
24. 前記電解槽が金属で円筒状に形成され、陰極となる請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
25. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成され
20 た請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
26. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で形成され、角筒状である請求の範囲第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
27. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で角筒状に形成され、少なくとも側面の一面が開閉自在に螺合されている請求の範囲
25 第2項に記載のフッ素ガス発生装置。
28. 前記電解槽がフッ素ガスに対して耐食性を有する樹脂で角筒状に

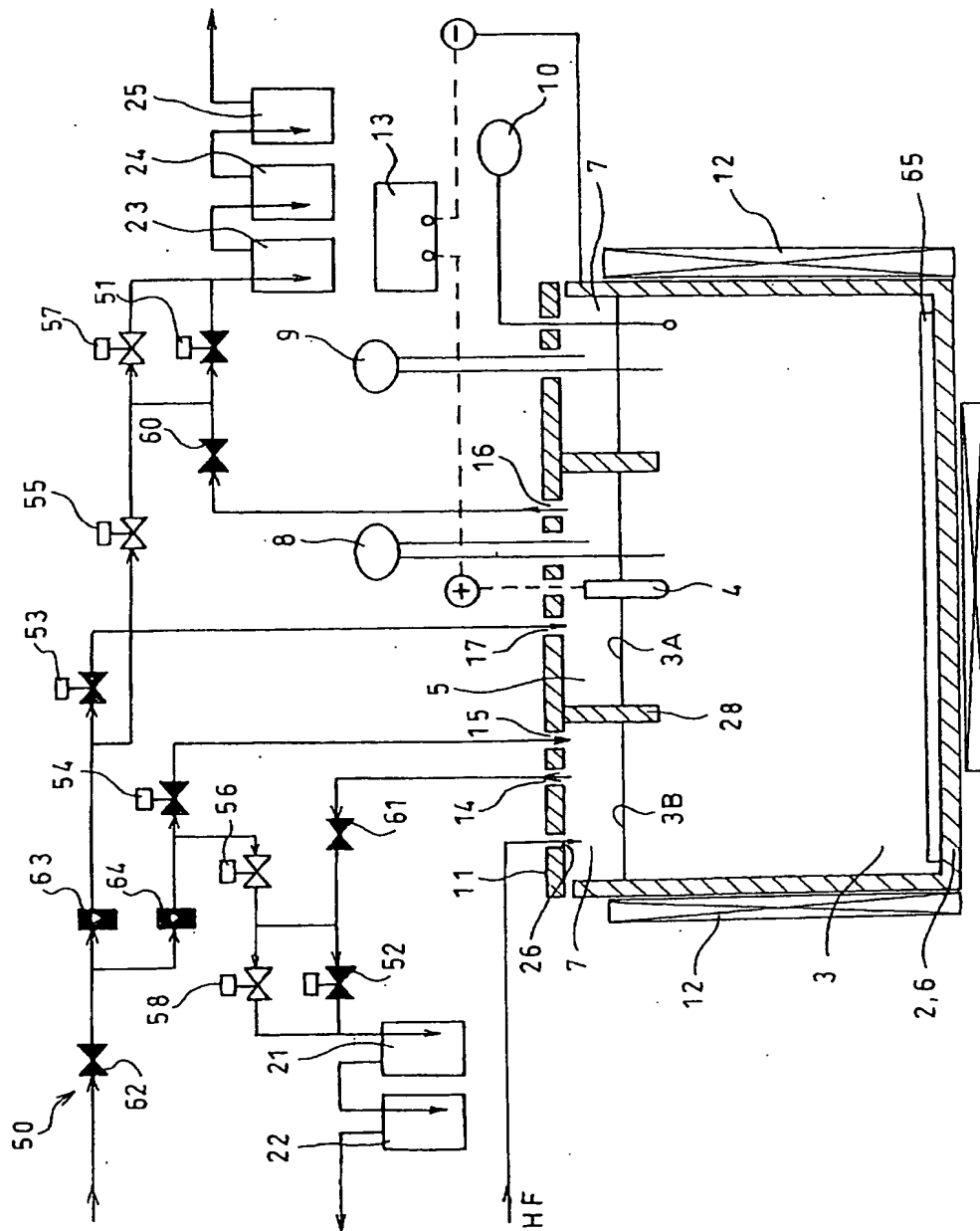
形成され、少なくとも側面の一面が透明な樹脂で形成され、残りの面がフッ素系樹脂で形成された請求の範囲第 2 項に記載のフッ素ガス発生装置。

29. 前記フィルターを通過したガスを加圧若しくは減圧するガスラインが配設され、前記ガスラインに加圧若しくは減圧装置及び貯蔵手段が設けられている請求の範囲第 2 項に記載のフッ素ガス発生装置。
- 5

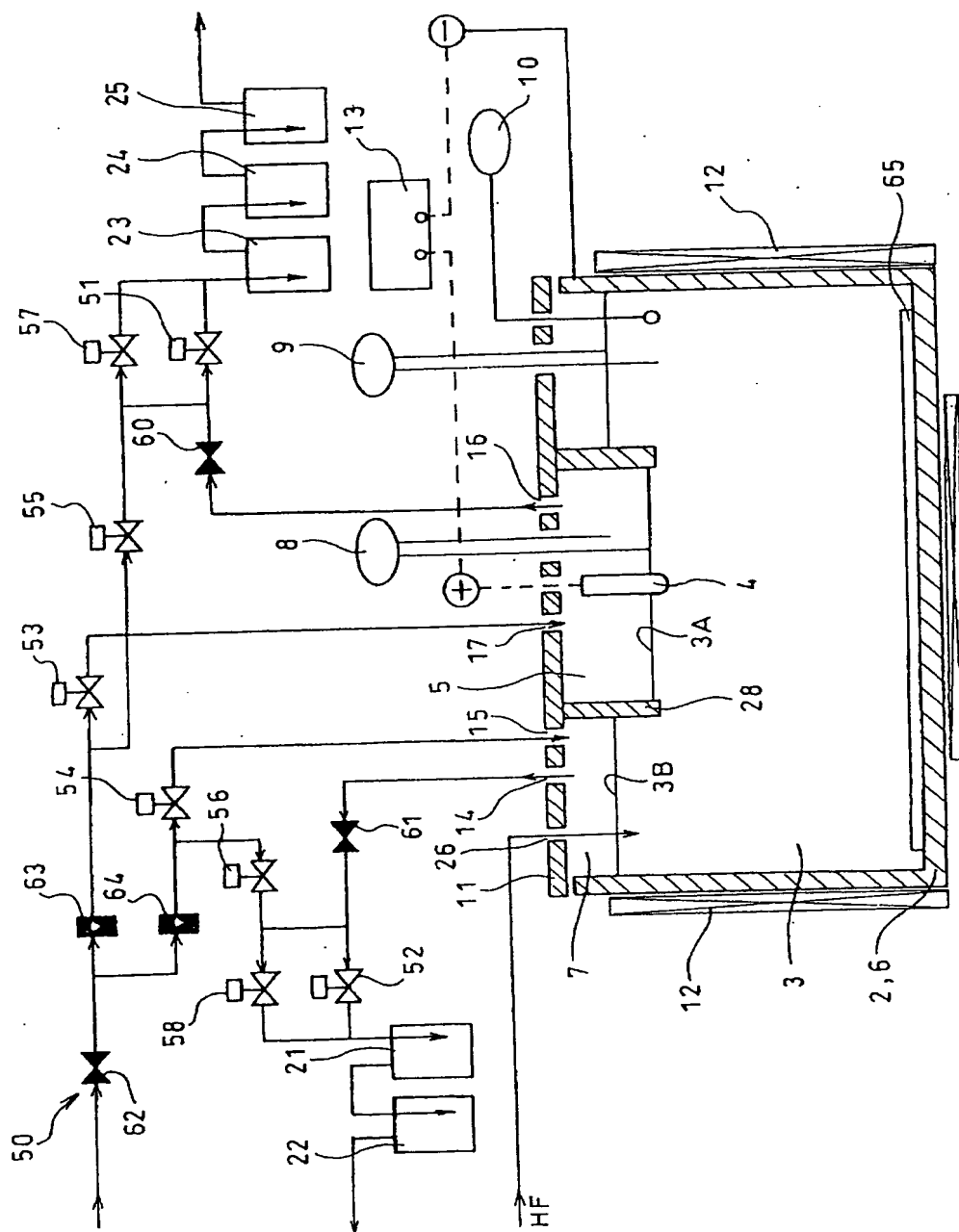
第 1 図



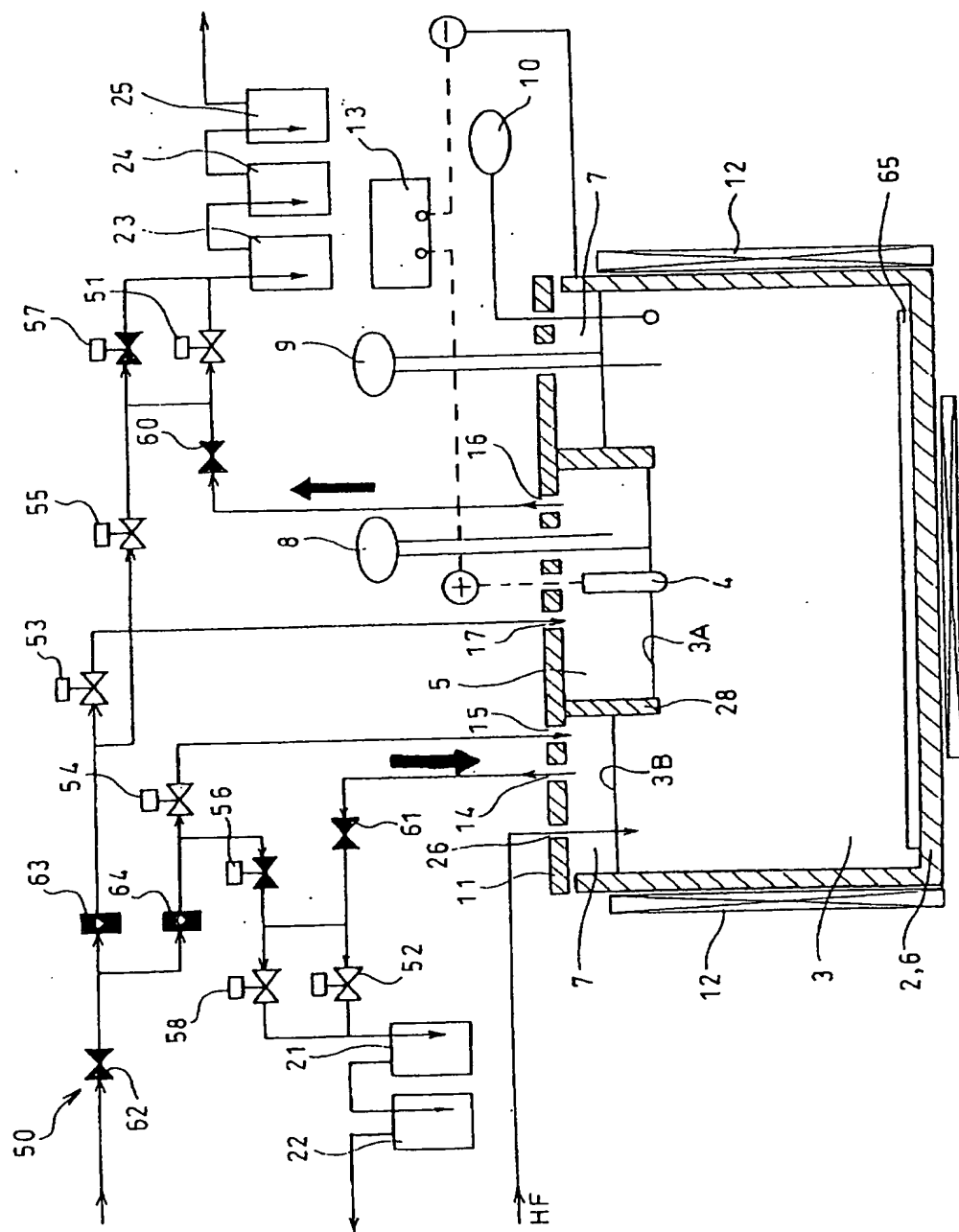
第 2 図



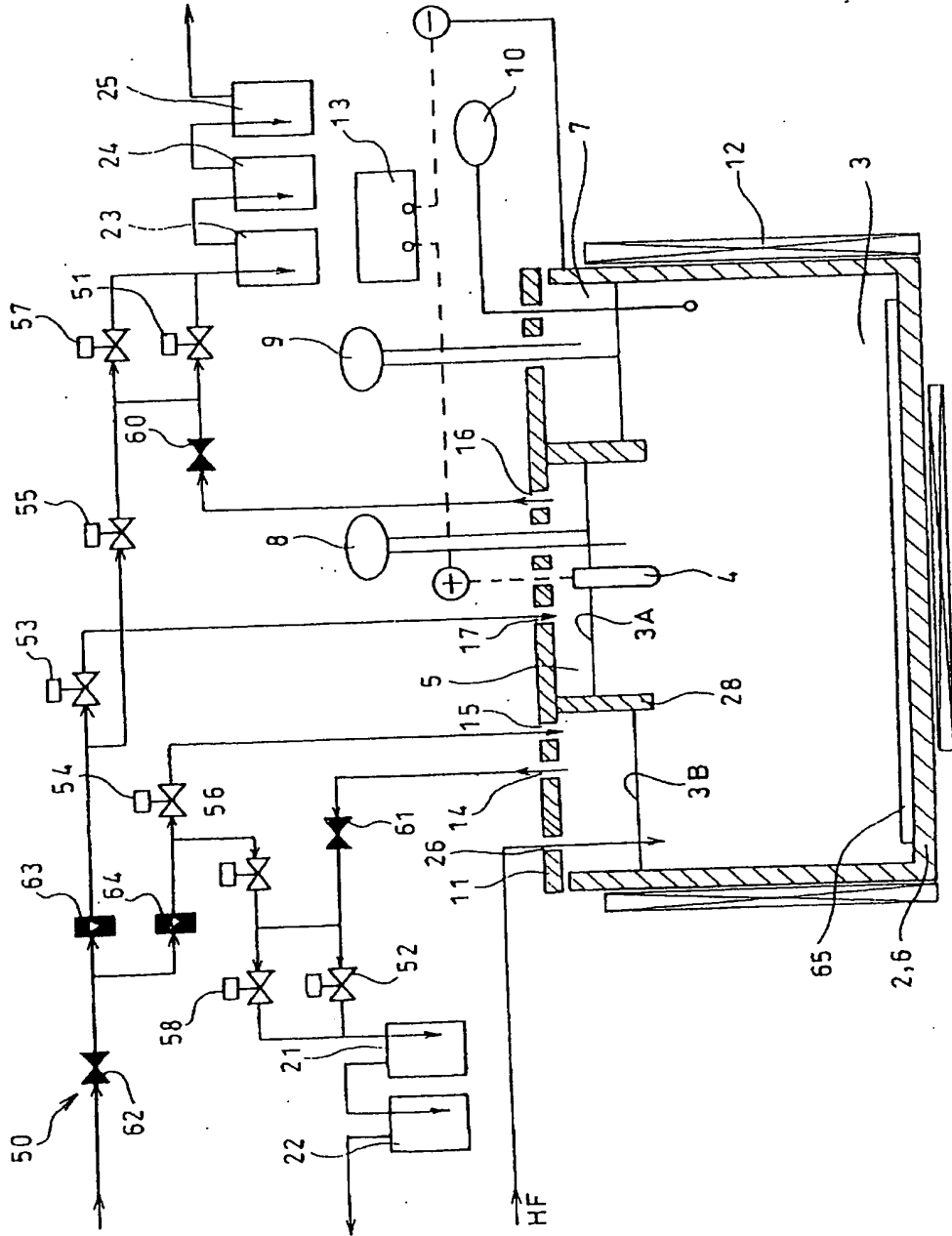
第 3 図



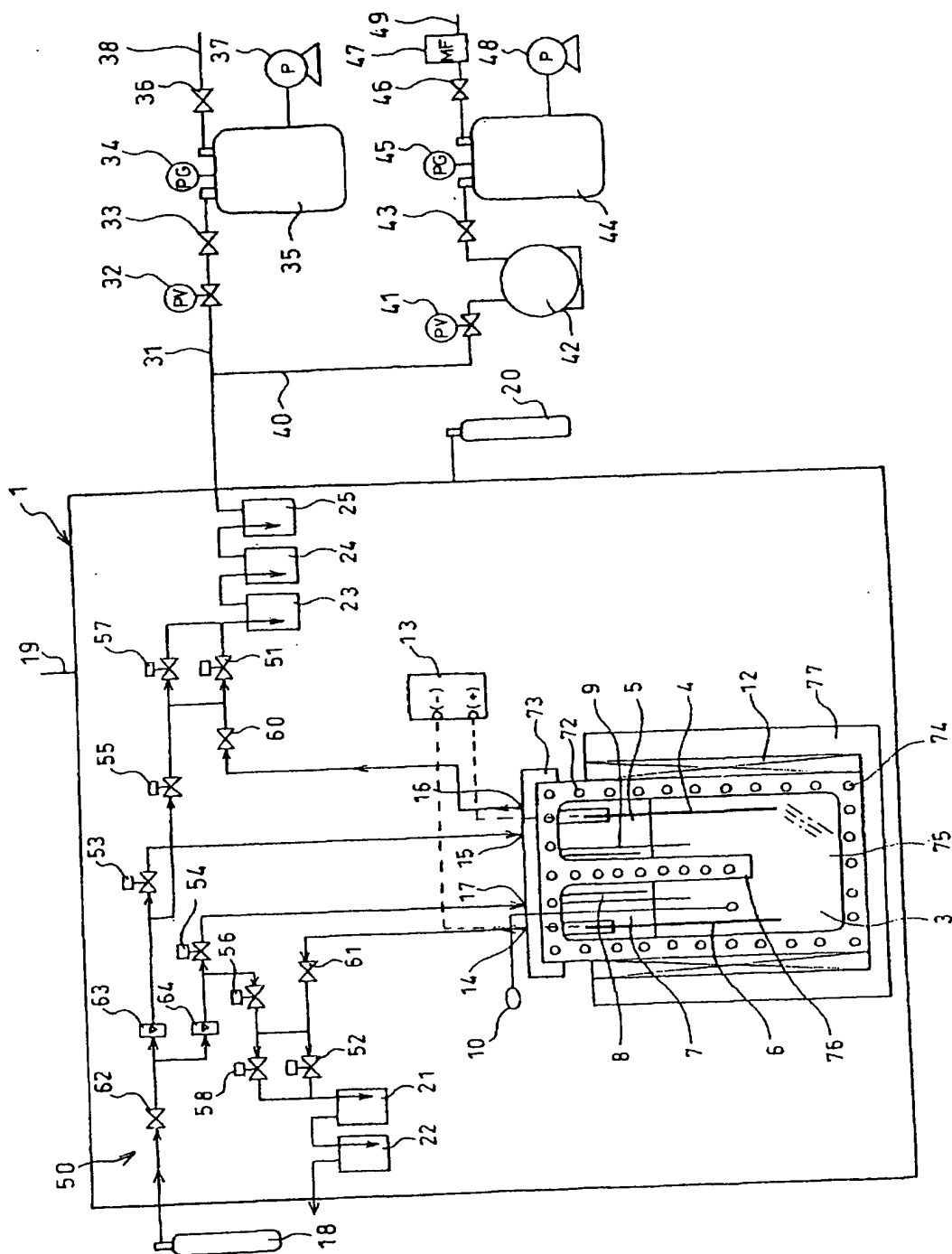
第 4 図



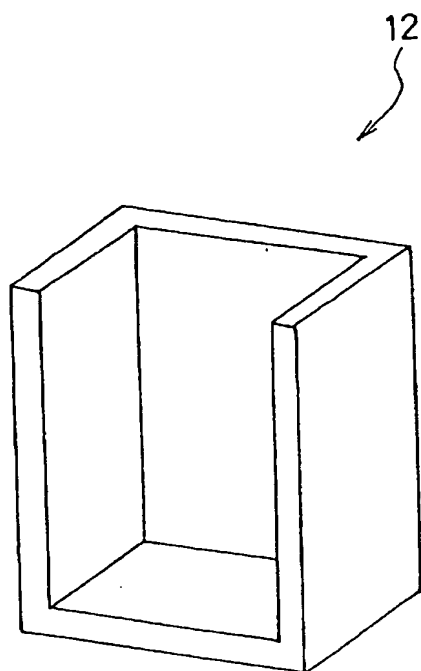
第 5 図



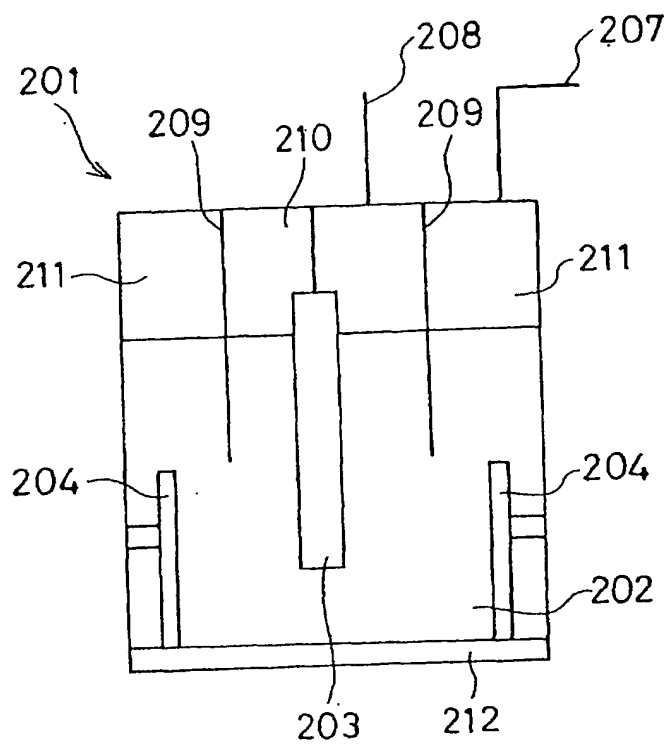
第 7 図



第 8 図



第 9 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C25B 1/24, 15/02, 11/02, 11/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C25B1/00-15/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2001 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2001 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2001 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|----------------------------------|
| X Y | JP, 02-232386, A (Mitsui Toatsu Chemicals Inc.), 14 September, 1990 (14.09.90), Full text (Family: none) | 1, 6-10, 12-15 2-5, 11, 16-29 |
| Y | JP, 56-127781, A (Agency of Industrial Science and Technology), 06 October, 1981 (06.10.81), Full text (Family: none) | 1-29 |
| Y | JP, 2000-313981, A (Toyo Tanso K.K.), 14 November, 2000 (14.11.00), Full text (Family: none) | 1-29 |
| Y | JP, 06-88267, A (Mitsui Toatsu Chem. Inc.), 29 March, 1994 (29.03.94), Full text (Family: none) | 1-29 |
| Y | JP, 03-53090, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 07 March, 1991 (07.03.91), Full text (Family: none) | 1-29 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
 28 June, 2001 (28.06.01)

Date of mailing of the international search report
 10 July, 2001 (10.07.01)

Name and mailing address of the ISA/
 Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02976

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| Y | JP, 63-130789, A (Mitsui Toatsu Chem. Inc.), 02 June, 1988 (02.06.88), Full text (Family: none) | 1-29 |
| A | JP, 09-176885, A (Shinko Pantec Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97) (Family: none) | 1-29 |
| A | JP, 09-143779, A (Shinko Pantec Co., Ltd.), 03 June, 1997 (03.06.97) (Family: none) | 1-29 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 25 B 1/24, 15/02, 11/02, 11/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 25 B 1/00-15/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|----------------------------------|
| X Y | J P 02-232386 A (三井東圧化学株式会社) 14. 9月. 1990 (14. 09. 90)、全文 (ファミリー なし) | 1, 6-10, 12-15 2-5, 11, 16-29 |
| Y | J P 56-127781 A (工業技術院長) 6. 10月. 1981 (06. 10. 81)、全文 (ファミリー なし) | 1-29 |
| Y | J P 2000-313981 A (東洋炭素株式会社) 14. 11月. 2000 (14. 11. 00)、全文 (ファミ | 1-29 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 06. 01

国際調査報告の発送日

10.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4 E

9 2 6 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

| C (続き) 関連すると認められる文献 | | 関連する 請求の範囲の番号 |
|---------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | |
| | リーなし) | |
| Y | JP 06-88267 A (三井東圧株式会社) 29. 3月. 1994 (29. 03. 94)、全文 (ファミリーなし) | 1-29 |
| Y | JP 03-53090 A (旭硝子株式会社) 07. 3月. 1991 (07. 03. 91)、全文 (ファミリーなし) | 1-29 |
| Y | JP 63-130789 A (三井東圧株式会社) 02. 6月. 1988 (02. 06. 88)、全文 (ファミリーなし) | 1-29 |
| A | JP 09-176885 A (神鋼パンテック株式会社) 08. 7月. 1997 (08. 07. 97) (ファミリーなし) | 1-29 |
| A | JP 09-143779 A (神鋼パンテック株式会社) 03. 6月. 1997 (03. 06. 97) (ファミリーなし) | 1-29 |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)